

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 7月 2日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-193760

[ ST.10/C ]:

[ JP 2002-193760 ]

出 願 人

Applicant(s):

豊田合成株式会社

2003年 2月25日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3010944

【書類名】 特許願

【整理番号】 G-78390

【提出日】 平成14年 7月 2日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 67/04

【発明の名称】 結晶性生分解性樹脂組成物

【請求項の数】 13

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1 番地 豊田合成株式会社内

【氏名】 中川 博之

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1 番地 豊田合成株式会社内

【氏名】 水谷 治靖

【特許出願人】

【識別番号】 000241463

【氏名又は名称】 豊田合成株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079142

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 祥泰

【選任した代理人】

【識別番号】 100110700

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩倉 民芳

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009276

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0202126

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 結晶性生分解性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 脂肪族ポリエステル及び変性エラストマーを含有する組成物をアニール処理してなることを特徴とする結晶性生分解性樹脂組成物。

【請求項 2】 請求項 1 において、上記脂肪族ポリエステルは、ポリ乳酸またはポリブチレンサクチレートのいずれか 1 種以上であることを特徴とする結晶性生分解性樹脂組成物。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 において、上記アニール処理の温度は上記脂肪族ポリエステルのガラス転移点温度  $T_g$ ℃ 以上で行うことを特徴とする結晶性生分解性樹脂組成物。

【請求項 4】 請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項において、上記アニール処理の温度は上記脂肪族ポリエステルのガラス転移点温度  $T_g + 15$ ℃ 以上で行うことを特徴とする結晶性生分解性樹脂組成物。

【請求項 5】 請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項において、上記変性エラストマーは、カルボニル基と相互作用可能な変性基を含有することを特徴とする結晶性生分解性樹脂組成物。

【請求項 6】 請求項 5 において、上記変性エラストマーは、エチレン系のエラストマーであることを特徴とする結晶性生分解性樹脂組成物。

【請求項 7】 請求項 5 において、上記変性エラストマーは、エポキシ基、不飽和有機酸基、グリシジル基のいずれか 1 種以上よりなる変性基を含有することを特徴とする結晶性生分解性樹脂組成物。

【請求項 8】 請求項 7 において、上記変性エラストマーは、スチレン系、アクリル系、シリコン系、ウレタン系、天然ゴム系のいずれか 1 種のエラストマーであることを特徴とする結晶性生分解性樹脂組成物。

【請求項 9】 請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項において、上記変性エラストマーは、変性基を 1 ～ 40 重量% 含有することを特徴とする結晶性生分解性樹脂組成物。

【請求項 10】 請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項において、上記組成物は上記

脂肪族ポリエステル 1 0 0 重量部，上記変性エラストマー 3 ～ 9 0 重量部を含有することを特徴とする結晶性生分解性樹脂組成物。

【請求項 1 1】 請求項 1 ～ 1 0 において，上記組成物はポリテトラフルオロエチレンを含むことを特徴とする結晶性生分解性樹脂組成物。

【請求項 1 2】 請求項 1 1 において，上記ポリテトラフルオロエチレンがアクリル変性であることを特徴とする結晶性生分解性樹脂組成物。

【請求項 1 3】 請求項 1 1 または 1 2 において，上記組成物は上記脂肪族ポリエステル 1 0 0 重量部，上記変性エラストマー 3 ～ 9 0 重量部，上記ポリテトラフルオロエチレン 0 . 1 ～ 5 0 重量部を含有することを特徴とする結晶性生分解性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【技術分野】

本発明は，耐熱性と機械的特性が両立する結晶性生分解性樹脂組成物に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来技術】

近年，自然保護の観点から，自然環境下で分解する生分解性樹脂組成物の研究，開発が行われている。しかしながら，ポリ乳酸を初めとする結晶性の生分解性樹脂組成物は耐熱性や耐衝撃性等の機械物性が低い。

【 0 0 0 3 】

【解決しようとする課題】

このため，従来，生分解性樹脂組成物に対し，ポリカプロラクトンや無機充填材の添加等による材質改善を行って，耐熱性や耐衝撃性等の機械的な特性を高めようとする等の事例があるが，耐熱性と耐衝撃性とが共に優れた材料は未だに得られていない。

そもそも，耐熱性と耐衝撃性は相反関係にあるため，従来，これを両立した技術はない。

【 0 0 0 4 】

本発明は、かかる従来の問題点に鑑みてなされたもので、耐熱性、機械的特性とが共に優れた結晶性生分解性樹脂組成物を提供しようとするものである。

【 0 0 0 5 】

【課題の解決手段】

本発明は、脂肪族ポリエステル及び変性エラストマーを含有する組成物をアニール処理してなることを特徴とする結晶性生分解性樹脂組成物にある（請求項 1）。

【 0 0 0 6 】

本発明の結晶性生分解性樹脂組成物は、上記のごとく、脂肪族ポリエステル及び変性エラストマーを含有する組成物をアニール処理して得た組成物である。

脂肪族ポリエステルと変性エラストマーよりなるため、界面接着性が高く、強度、耐衝撃性といった機械的特性に優れている。さらに、アニール処理が上記組成物を結晶化するため、耐熱性が向上する。

【 0 0 0 7 】

以上、本発明によれば、耐熱性、機械的特性とが共に優れた結晶性生分解性樹脂組成物を提供することができる。

【 0 0 0 8 】

【発明の実施の形態】

本発明（請求項 1）にかかる脂肪族ポリエステル及び変性エラストマーを含有する組成物は、脂肪族ポリエステル及び変性エラストマーに安定剤、顔料、核形成剤等の添加剤を加えた後、攪拌器等を用いて混合することにより作製することができる。

アニール処理は、乾燥機や真空乾燥機を用いて行うことができるが、水分等の影響を低減させるため、真空乾燥が好ましい。また、成形時の金型温度を調整する方法でも行うことができる。また、アニール処理により、強度向上、耐衝撃性向上、耐熱性向上といった効果を得ることができる。

【 0 0 0 9 】

また、上記脂肪族ポリエステルは、ポリ乳酸またはポリブチレンサクチレートのいずれか 1 種以上であることが好ましい（請求項 2）。

ポリ乳酸を用いることで、弾性率の高い結晶性生分解性樹脂組成物を得ることができる。また、ポリブチレンサクチレートを用いることで、耐衝撃性に優れた結晶性生分解性樹脂組成物を得ることができる。

なお、上記脂肪族ポリエステルとして、ポリエチレンサクチレート、ポリカプロラクトン、ポリエステルカーボネートを使用することもできる。

【 0 0 1 0 】

また、上記アニール処理の温度は上記脂肪族ポリエステルのガラス転移点温度  $T_g$ ℃以上で行うことが好ましい（請求項 3）。

これにより、結晶化が一層進行し、耐熱性、耐衝撃性をより一層高めることができる。

$T_g$ ℃未満の温度では、結晶化があまり進行しておらず、耐熱性や耐衝撃性として優れた性質を得ることができないおそれがある。

また、上記アニール処理温度の上限値は、上記脂肪族ポリエステルの融点未満とすることが好ましい。

【 0 0 1 1 】

また、上記アニール処理の温度は上記脂肪族ポリエステルのガラス転移点温度  $T_g + 15$ ℃以上で行うことが好ましい（請求項 4）。

これにより、効率よく結晶化を進行させ、耐熱性、耐衝撃性を一層高めることができる。

$T_g$ ℃以上かつ  $T_g + 15$ ℃未満の温度でも、結晶化は進行するが、その結晶化速度はあまり早くなく、十分な結晶化のために多くの時間が必要となるおそれがある。

【 0 0 1 2 】

また、上記変性エラストマーは、カルボニル基と相互作用可能な変性基を含有することが好ましい（請求項 5）。

これにより、脂肪族ポリエステルとの相溶性が向上し、耐衝撃性向上、強度向上効果を得ることができる。

また、カルボニル基と相互作用可能な変性基としては、無水マレイン酸基、無水フタル酸基、アクリル酸基、マレイン酸基、イタコン酸基などの不飽和有機酸

基、エポキシ基またはグリシジル基などが挙げられる。

なお、上記相互作用とは、ファンデルワールス力による作用、水素結合、共有結合、イオン結合などにより電子や原子や分子のやりとりが可能なことをいう。

【 0 0 1 3 】

また、上記変性エラストマーは、特にエポキシ基、不飽和有機酸基、グリシジル基のいずれか 1 種以上よりなる変性基を含有することが好ましい（請求項 7）

。

これにより、耐衝撃性向上、強度向上効果を得ることができる。

【 0 0 1 4 】

上記変性エラストマーは、エチレン系のエラストマーであることが好ましい（請求項 6）。また、上記変性エラストマーは、スチレン系、アクリル系、シリコン系、ウレタン系、天然ゴム系のいずれか 1 種のエラストマーであることが好ましい（請求項 8）。

これにより、耐衝撃性向上効果を得ることができる。

【 0 0 1 5 】

また、上記エチレン系エラストマーの具体例としては、エチレンブタジエン共重合体、エチレンプロピレン共重合体、エチレンオクテン共重合体などのエチレン $\alpha$ オレフィンエラストマーがある。

上記スチレン系エラストマーの具体例としては、スチレンエチレンブタジエンスチレン共重合体、スチレンブタジエンスチレン共重合体などのエラストマーがある。

上記アクリル系エラストマーの具体例としては、エポキシ変性アクリルゴム、グリシジル変性アクリルゴムなどのエラストマーがある。

【 0 0 1 6 】

上記シリコン系エラストマーの具体例としては、エポキシ変性シリコーンゴムなどのエラストマーがある。

上記ウレタン系エラストマーの具体例としては、エポキシ変性ウレタンゴムなどのエラストマーがある。

上記天然ゴム系エラストマーの具体例としては、エポキシ変性天然ゴムなどの



エラストマーがある。

【 0 0 1 7 】

また、上記変性エラストマーは、変性基を 1 ～ 4 0 重量%含有することが好ましい（請求項 9）。

これにより、脂肪族ポリエステル中に上記変性エラストマーがドメインとして微細分散し、耐衝撃性向上、強度向上効果を得ることができる。

変性基の含有量が 1 重量%未満である場合は、強度が不足するおそれがあり、4 0 重量%より多い場合は、耐衝撃性が不足するおそれがある。

なお、変性基含有量の上限は 3 0 重量%とすることがより好ましい。

【 0 0 1 8 】

また、上記組成物は上記脂肪族ポリエステル 1 0 0 重量部、上記変性エラストマー 3 ～ 9 0 重量部を含有することが好ましい（請求項 1 0）。

これにより、組成物のモルフォロジーが海島構造となり、特に強度や耐久性とといった機械的特性のより高い組成物を得ることができる。

上記変性エラストマーが 3 重量部未満である場合は、耐衝撃性が不足するおそれがあり、9 0 重量部より大である場合は、耐熱性不足となるおそれがある。

【 0 0 1 9 】

また、上記組成物はポリテトラフルオロエチレンを含むことが好ましい（請求項 1 1）。

これにより、ポリテトラフルオロエチレンを起点として、脂肪族ポリエステルが高結晶化し、耐熱性がさらに向上する。また、成形性も高まるため、本発明にかかる組成物を用いた成形品の製造が容易となる。

【 0 0 2 0 】

また、上記ポリテトラフルオロエチレンがアクリル変性であることが好ましい（請求項 1 2）。

これにより、ポリテトラフルオロエチレンが脂肪族ポリエステル中に微細分散し易く、ポリテトラフルオロエチレンの添加効果をより高くすることができる。

【 0 0 2 1 】

また、上記組成物は上記脂肪族ポリエステル 1 0 0 重量部、上記変性エラスト

マー 3 ～ 9 0 重量部，上記ポリテトラフルオロエチレン 0. 1 ～ 5 0 重量部を含有することが好ましい（請求項 1 3）。

これにより，組成物のモルフォロジーが海島構造となり，特に強度や耐久性とといった機械的特性のより高い組成物を得ることができる。

#### 【 0 0 2 2 】

上記変性エラストマーが 3 重量部未満である場合は，耐衝撃性が不足するおそれがあり，9 0 重量部より大である場合は，耐熱性不足となるおそれがある。

上記ポリテトラフルオロエチレンが 0. 1 重量部未満である場合は，耐熱性が不足するおそれがあり，5 0 重量部を越えた場合は，成形不良が生じやすくなるおそれがある。

#### 【 0 0 2 3 】

##### 【実施例】

以下に，本発明の実施例について説明する。

本例において，脂肪族ポリエステル及び変性エラストマーを含有する組成物をアニール処理して得た結晶性生分解性樹脂組成物にかかる各試料の性能を評価する。

#### 【 0 0 2 4 】

表 1，表 2 に示すごとく，各試料を構成する上記脂肪族ポリエステルとしては，ポリ乳酸またはポリブチレンサクチレート of のいずれかを使用する。また，変性エラストマーとしては，エポキシ基にて変性したエラストマーと，無水マレイン酸にて変性したエラストマーとのいずれかを使用する。

また，エポキシ基にて変性したエラストマーとしては，スチレン系エラストマー，アクリル系エラストマー，シリコン系エラストマー，天然ゴムのいずれかを使用する。なお，各変性エラストマーの変性量は，4 重量%，1 5 重量%，2 0 重量%である（表 1，表 2 に記載した）。

#### 【 0 0 2 5 】

例えば試料 A - 1 はポリ乳酸 1 0 0 重量部，アクリル系エラストマーであるエポキシ変性アクリルゴムを 1 0 重量部（エラストマーの変性量 4 重量%）を含有する組成物にアニール処理を行って作製した結晶性生分解性樹脂組成物である。

他の試料 A-2 ~ A-13 については表 1 の記載を、試料 B-1 ~ B-4 については表 2 を参照のこと。

なお、試料 A-9 ~ A-13 については、脂肪族ポリエステル、変性エラストマーの他に P T F E (=ポリテトラフルオロエチレン) を含有する組成物をアニール処理している。試料 B-1 ~ B-4 はアニール処理をしていない。

#### 【 0 0 2 6 】

次に、本発明にかかる試料の作製方法について説明する。

まず、各試料にかかる脂肪族ポリエステル、変性エラストマー (A-9 ~ A-13 については P T F E も加える) を表 1 に記載した量で配合し、高速攪拌機に投入し、3 分間、攪拌を行って組成物を得た。この組成物を口径 3 0 m m の二軸押出機により 2 2 0 °C で熔融混練して押出し、ペレットを得た。このペレットを 8 0 t 射出成形機に投入し、2 2 0 °C にて I S O 規格評価用引張ダンベルを成形した。

#### 【 0 0 2 7 】

このダンベルにアニール処理を、真空乾燥 (乾燥機; タバイエスベック (株) L H V - 1 2 0 ) , 条件 8 0 °C × 2 時間 (試料 A-13 は 1 2 0 °C × 2 時間) , 減圧雰囲気で行った。

以上により本発明にかかる結晶性生分解性樹脂組成物 A-1 ~ A-13 にかかる評価用ダンベルを得た。

#### 【 0 0 2 8 】

また、アニール処理を施していない試料は次のようにして作製する。

試料 B-1 ~ 4 も、試料 A-1 ~ 13 と同様に脂肪族ポリエステル及び変性エラストマーとを用い (一部の試料は P T F E も用いた) , 試料 A-1 ~ 13 と同様の方法で組成物を得て押出成形してペレットとなし、該ペレットを射出成形して I S O 規格評価用引張ダンベルを得た。ただし、試料はアニール処理をしない状態で以下に示す性能評価に供した。

なお、各試料 B-1 ~ 4 の組成は表 2 に記載した。

#### 【 0 0 2 9 】

次に各試料の性能評価について説明する。

性能評価は表 1，表 2 に示すように『曲げ強度評価』，『I Z O D 衝撃強度評価』，『H D T 評価』，『成形性』について行った。

『曲げ強度評価』は規格（I S O 1 7 8）に準拠して評価した。『I Z O D 衝撃強度評価』は規格（I S O 1 8 0）に準拠して 2 3 ℃ 雰囲気下にて評価した。『H D T 評価』は規格（I S O 7 5）に準拠して 0. 4 6 M P a 荷重にて評価した。

#### 【 0 0 3 0 】

また，『成形性』は，上述した製造方法のプロセスにおいて，二軸押出機で熔融混練して押し出す際，射出成形機に投入してダンベルを成形する際に，それぞれ作業性や成形性に不具合のない状態を○，不具合があった場合を×とした。ここで不具合とは，熔融混練時は吐出バラツキ，ストランド切れ，ホッパー口でのブリッチなどであり，射出成形時はノズル先からの樹脂漏れ，成形サイクルタイムの長期化，離型しないなどである。

#### 【 0 0 3 1 】

そして，表 1 及び表 2 にかかる各試料において，本発明にかかる結晶性生分解性樹脂組成物に該当するのは，試料 A - 1 ～ 1 3 である。B - 1 ～ 4 はアニール処理を行っていない組成物である。

#### 【 0 0 3 2 】

そして，表 1 及び表 2 の記載より明らかであるが，試料 A - 1 ～ 1 3 は，曲げ強度，I Z O D 衝撃強度，H D T がいずれも大きく，従って，機械的特性に優れると共に耐熱性に優れていることがわかった。

しかしながら，B - 1 ～ 4 は曲げ強度，I Z O D 衝撃強度，H D T のすべてが大きくなることなく，優れた機械的強度と耐熱性とが両立した材料でないことがわかった。

#### 【 0 0 3 3 】

また，A - 3 と A - 1 2 とは，P T F E を添加した以外は同じ配合組成であり，それらを同条件で作製した試料である。両者の比較より，P T F E の添加は I Z O D 衝撃強度が若干低下するが，曲げ強度を高めると共に耐熱性の大幅な向上に有効であった。

【 0 0 3 4 】

また、試料 A - 1 2 と A - 1 3 との比較から、アニール処理の温度を 8 0 ℃ から 1 2 0 ℃ へと変更することで、曲げ強度、I Z O D 衝撃強度、H D T がいずれも高まり機械的強度と耐熱性を高められた。また、いずれの試料についても成形性は良好であった。

【 0 0 3 5 】

なお、一般にポリブチレンサクチレートとポリ乳酸とでは強度や耐熱性が異なるため、A - 9 は他のアニール処理を行った試料と比較して曲げ強度が低くなっているが、同じくポリブチレンサクチレートからなる試料 B - 2 と比べれば、本発明にかかるアニール処理の効果は明らかであり、曲げ強度や耐衝撃性、耐熱性が高くなった。

【 0 0 3 6 】

【表 1】

(表1)アニール処理する

試料														
		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12	A-13
ポリ乳酸(*1)		100	100	100	100	100	100	100	100		100	100	100	100
ポリブチレンサクチレート(*2)										100				
変性 エラストマー(*3)	スチレン系エラストマー(*a)				15									
	アクリル系エラストマー	10	80	15						15	15	15	15	15
	シリコン系エラストマー(*b)					15								
	ウレタン系エラストマー						15							
変性 エラストマー(*4)	天然ゴム(*c)							15						
	エチレン系 エラストマー(*d)								15					
	PTFE(*5)													
エラストマーの変性量[wt%]		4	15	4	4	4	4	20	4	4	4	4	4	4
アニール処理の温度(保持時間は2時間)		80℃	80℃	80℃	80℃	80℃	80℃	80℃	80℃	80℃	80℃	80℃	80℃	120℃
強度	曲げ強度[MPa]	85	63	75	72	63	72	62	75	42	85	75	85	88
耐衝撃性	IZOD衝撃強度 (23℃)[kJ/m <sup>2</sup> ]	17	40	37	62	30	60	20	18	18	30	40	31	34
耐熱性	HDT(0.46MPa)[℃]	100	70	80	80	72	80	90	80	97	130	105	132	139
成形性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

(\*1)分子量:15.3×10<sup>4</sup>, ガラス転移点温度:62℃ (\*a)アロン化成株式会社製AR-P1100

(\*2)分子量:14.2×10<sup>4</sup>, ガラス転移点温度:-32℃ (\*b)日本コニカ株式会社製L-9300

(\*3)エポキシ基による変性

(\*4)無水マレイン酸による変性

(\*5)ポリテトラフルオロエチレン

(\*c)ENR50

(\*d)三井化学株式会社MA8510

【表 2】

(表2) アニール処理しない

		試料			
		B-1	B-2	B-3	B-4
ポリ乳酸(*1)		100		100	100
ポリブチレンサクチレート(*2)			100		
変性 エラストマー(*3)	スチレン系エラストマー(*a)				
	アクリル系エラストマー	15	15		15
	シリコン系エラストマー(*b)				
	ウレタン系エラストマー				
	天然ゴム(*c)				
PTFE(*5)			1	0.5	1
エラストマーの変性量[wt%]		4	4	0	4
強度	曲げ強度[MPa]	65	38	110	75
耐衝撃性	IZOD衝撃強度(23℃)[kJ/m <sup>2</sup> ]	12	13	2	10
耐熱性	HDT(0.46MPa)[℃]	53	95	53	53
成形性		○	○	○	○

(\*1)(\*2)(\*3)(\*5)(\*a)(\*b)(\*c)・・・表1と同じ

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐熱性，機械的特性とが共に優れた結晶性生分解性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 脂肪族ポリエステル及び変性エラストマーを含有する組成物をアニール処理してなる。上記脂肪族ポリエステルは，ポリ乳酸またはポリブチレンサクチレート of the いずれか 1 種以上であることが好ましい。上記アニール処理の温度は上記脂肪族ポリエステルのガラス転移点温度  $T_g$ ℃ 以上で行うことが好ましい。上記変性エラストマーは，カルボニル基と相互作用可能な変性基を含有するエポキシ基が好ましい。また，上記組成物は上記脂肪族ポリエステル 1 0 0 重量部，上記変性エラストマー 3 ～ 9 0 重量部を含有することが好ましい。

【選択図】 なし



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 2 4 1 4 6 3 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 9 日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1 番地  
氏 名 豊田合成株式会社